

Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Engenharia de Energia

**ANÁLISE DOS FENÔMENOS DE TRANSFERÊNCIA
DURANTE A EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS
QUÍMICOS DO XISTO**

Autor: Brayan Marques Barbosa
Orientador: Felix Martin Carbajal Gamarra
Brasília, DF
2014



BRAYAN MARQUES BARBOSA

**ANÁLISE DOS FENÔMENOS DE TRANSFERÊNCIA DURANTE A EXTRAÇÃO DE
COMPOSTOS QUÍMICOS DO XISTO**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Felix Martin Carbajal Gamarra

Brasília, DF

2014

CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Barbosa, Brayan Marques.

Análise dos fenômenos de transferência durante a extração de compostos químicos do xisto / Brayan Marques Barbosa.

Brasília: UnB, 2014. 103 p. : il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília

Faculdade do Gama, Brasília, 2014.

Orientador: Felix Martin Carbajal Gamarra.

1. Xisto. 2. Pirólise. 3. Petrosix 4. Balanço de Energia. I. Gamarra, Felix Martin Carbajal. II. Título

CDU Classificação



ANÁLISE DOS FENÔMENOS DE TRANSFERÊNCIA DURANTE A EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS DO XISTO

Brayan Marques Barbosa

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília em 02/12/13 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dr.: Felix Martin Carbajal Gamarra, UnB/ FGA

Orientador

Prof. Dr.: Luís Filomeno de Jesus Fernandes, UnB/ FGA

Examinador Interno

Prof. Dr.: Marcelo Bento da Silva, UnB/ FGA

Avaliador

Brasília, DF

2014

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus. Agradeço a minha família, que sempre esteve presente na trajetória da minha formação, apoiando e encorajando para que tudo fosse possível. A minha namorada, Raquel Dias, que esteve presente em vários momentos de dificuldade, colaborando para que eu conseguisse chegar aonde cheguei. Ao meu orientador Felix Martin, pelo apoio na realização deste trabalho. Aos professores que participaram das bancas de avaliação, pelas preciosas dicas e comentários. A todos os professores e professoras que tanto me ensinaram ao longo deste curso.

Agradeço também ao Laboratório de Materiais e Combustíveis- IQ UnB por fornecer os equipamentos necessários nas análises realizadas e ao Renato Santana pelo apoio na realização destes. E, por último, mas não menos importante, a todos colegas de curso e de campus, que estiveram presente e me auxiliaram ao longo desta jornada.

RESUMO

O xisto, que tem como denominação mais correta a expressão folhelho pirobetuminoso, tem se mostrado uma possível alternativa ao petróleo, e com grande potencial a ser explorado. Suas reservas estão espalhadas em diversas localidades do planeta, mas nem toda sua área é possível de ser explorada com as tecnologias existentes. No Brasil estão começaram-se os estudos para obtenção de óleo e gás de xisto provenientes da rocha em grandes profundidades (aproximadamente 2500 metros) a partir de um processo similar a perfuração de poços de petróleo, chamado de fraturamento hidráulico, processo este já amplamente utilizado nos EUA. Mas já em caráter industrial há no Brasil a obtenção de produtos do xisto a partir do processo de pirólise da rocha, minerada e encontrada a pequenas profundidades (cerca de 30 metros abaixo do solo). Embora exista a extração de gases a partir do xisto em escala industrial, o surgimento de novos métodos de obtenção é escasso e pouco disponível na literatura. Além disso, a pouca informação disponível está registrada como patente. Neste cenário, este trabalho veio sendo desenvolvido e procura formar uma base sólida de conhecimento teórico e experimental da pirólise da matéria orgânica do xisto. Visou-se analisar os fenômenos de transferência no processo de obtenção de gases através da pirólise do xisto. Após a análise foram propostos balanços gerais de massa e energia. Para simular os balanços foram necessários alguns ensaios do material simulados no DTA e TGA. Também foram assumidos alguns critérios como algumas condições de operação, valores médios estatísticos sobre a reação química, entre outros. Finalmente, os dados mencionados foram analisados, correlacionando as reações químicas, com as condições de operação, a composição química do material, o equilíbrio termodinâmico e a cinética da reação.

Palavras-chave: Xisto, pirólise, Petrosix, balanço de energia

ABSTRACT

The shale, which is more correct denominated oil shale, has shown to be a possible alternative to petroleum, with great potential to be explored. Its reserves are scattered in various places around the planet, but not all of its area can be explored with existing technologies. In Brazil is beginning studies to obtain oil and shale gas from rock at great depths (about 2500 meters) from a similar process of drilling oil wells, called hydraulic fracturing, a process already widely used in the U.S. . However, already in industrial character, there in Brazil to obtain products of shale from the pyrolysis process of rock mined and found the shallow depths (about 30 meters below ground). While there is the extraction of gas from shale on an industrial scale, the emergence of new methods of production is poorly available in the literature. Moreover, the little information available is registered as patent. In this scenario, this work was developed and seeks to form a solid theoretical basis of theoretical and experimental knowledge of the pyrolysis of organic matter in the shale. Was tempted to analyze the transfer phenomena in the process of obtaining gas through pyrolysis of shale. After analyzing general mass balances and energy have been proposed. To simulate the balances were needed to test some of the material in simulated DTA and TGA. Some criteria as some operating conditions, statistical averages of the chemical reaction, and others were also assumed. Finally, the above data were analyzed by correlating the chemical reactions with the operating conditions, the chemical composition of the material, the thermodynamic equilibrium and reaction kinetics.

Keywords: Oil Shale, Pyrolysis, Petrosix, Energy balance.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Composição do xisto | 17 |
| Figura 2 – Principais componentes de rochas oleígenas. | 18 |
| Figura 3 – Mapa das bacias mundiais recuperáveis de óleo e gás de xisto | 19 |
| Figura 4 - Bacias de xisto em perspectivas no Brasil. | 21 |
| Figura 5 – Formação Irati em São Mateus do Sul – PR | 22 |
| Figura 6 - Principais produtos e subprodutos do xisto | 25 |
| Figura 7 – Fluxograma do processo Petrosix | 26 |
| Figura 8 - Mineração em tiras | 27 |
| Figura 9 – Diagrama da retortagem do processo Petrosix | 29 |
| Figura 10- Amostra de xisto britada | 32 |
| Figura 11 - Fases de preparação da amostra | 33 |
| Figura 12 - Equipamento de análise termogravimétrica | 34 |
| Figura 13 - TGA do xisto com rampa de aquecimento de 5°C/min | 38 |
| Figura 14 - TGA do xisto com rampa de aquecimento de 10°C/min | 39 |
| Figura 15- Balanço de massa | 40 |
| Figura 16 - Reator Químico | 43 |
| Figura 17 - Desenho do reator de pirólise | 46 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Países com as maiores reservas tecnicamente recuperáveis de óleo. ... | 19 |
| Tabela 2 – Países com as maiores reservas recuperáveis de gás. | 20 |
| Tabela 3 – Produção de derivados do xisto no Brasil em m ³ , entre 2009 e 2012. | 26 |
| Tabela 4 - Parâmetros do TGA | 34 |
| Tabela 5 – Composição química do xisto..... | 35 |
| Tabela 6 – Propriedades físicas do xisto..... | 35 |
| Tabela 7 - Parâmetros adotados para os balanços..... | 36 |
| Tabela 8- Perda de massa do xisto | 39 |
| Tabela 9- Valores médios extraídos da composição elementar do xisto..... | 41 |
| Tabela 10 - Entalpias de formação..... | 42 |

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ = Massa específica

c_p = Calor específico

k = Condutividade térmica

h = Coeficiente de transferência de calor

l = Comprimento da aresta da partícula de xisto

A_t = Área transversal do leito

a = Relação área/volume da partícula

t = Tempo de permanência do xisto

T_{xe} = Temperatura de entrada do xisto

T_{ge} = Temperatura de entrada do gás

\dot{m}_g = Vazão mássica do gás

\dot{m}_x = Vazão mássica do xisto

ΔU = Variação de energia interna

ΔE_K = Variação de energia cinética

ΔE_P = Variação de energia potencial

Q = Calor

W = Trabalho

\dot{m} = Fluxo mássico;

Y_k = Fração mássica dos compostos que entram;

\bar{Y}_k = Fração de massa que entra;

\bar{h}_k = Entalpia de entrada;

W_k = Massa molecular dos compostos mais representativos que participam da reação química;

$\dot{\omega}$ = Taxa de produção molar pela reação química dos compostos por unidade de volume.

τ = Tempo de residência

V = Volume do reator

Q = Fração de querogênio na parte orgânica

B = Fração de betume na parte orgânica

P = Fração de produto formado

k_1 = Constante de velocidade da primeira reação (s^{-1})

k_2 = Constante de velocidade da segunda reação (s^{-1})

E_1 = Energia de ativação da primeira reação (cal/mol)

E_2 = Energia de ativação da segunda reação (cal/mol)

R = Constante dos gases ($1,987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T_x = Temperatura do xisto (K)

A_1 e A_2 = fatores pré-exponenciais (s^{-1}).

$[A]$ = Concentração do xisto ($\text{CH}_{18}\text{O}_{0,04}$) (massa/volume: kg/l)

T_{sup} = Temperatura média da superfície da partícula de xisto

α = Difusividade térmica do xisto.

LISTA DE SIGLAS

ANP = Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM = American Society for Testing and Material

DTA = Análise térmica Diferencial

EIA = Energy Information Administration

GLP = Gás Liquefeito de Petróleo

GLX = Gás Liquefeito de Xisto

ICMS = Imposto sobre Circulação de Mercadorias

ITS = Incubadora Tecnológica de São Mateus do Sul – PR

PR = Paraná

SIX = Unidade de Industrialização do Xisto - Petrobras

TGA = Análise Termogravimétrica

UnB = Universidade de Brasília

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 REFERENCIAL TEÓRICO..... | 17 |
| 2.1 XISTO..... | 17 |
| 2.1.1 Caracterização | 17 |
| 2.1.2 Querogênio..... | 18 |
| 2.1.3 Localização das Reservas..... | 18 |
| 2.2 PROCESSOS..... | 22 |
| 2.2.1 Fraturamento Hidráulico | 23 |
| 2.2.2 Pirólise..... | 23 |
| 2.2.3 Ensaio de Fischer..... | 23 |
| 2.2.4 Estado da arte | 24 |
| 2.3 PROCESSO PETROSIX..... | 24 |
| 2.3.1 Mineração..... | 27 |
| 2.3.2 Tratamento do minério | 28 |
| 2.3.3 Retortagem..... | 28 |
| 2.4 AMBIENTAL | 30 |
| 2.5 LEVANTAMENTO SOCIOECONÔMICO | 30 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 32 |
| 3.1 AMOSTRA DO MATERIAL | 32 |
| 3.2 PREPARAÇÃO DO MATERIAL | 32 |
| 3.3 ANÁLISES TÉRMICAS | 33 |
| 3.4 PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS | 34 |
| 3.5 BALANÇO DOS FENÔMENOS DE TRANSFERÊNCIA | 36 |
| 3.5.1 Fenômenos de transferência | 37 |
| 3.5.2 Características do processo selecionado | 37 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 38 |

| | |
|--|-----------|
| 4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA | 38 |
| 4.2 BALANÇO DE MASSA..... | 40 |
| 4.2.1 Principais equações químicas do processo termoquímico | 40 |
| 4.2.2 Equação da conservação da massa independentemente do tipo de reator..... | 41 |
| 4.2.3 Equação do balanço de energia considerando o reator | 42 |
| 4.3 EQUAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA SUGERIDAS UTILIZANDO UM REATOR QUÍMICO | 43 |
| 4.4 VELOCIDADE DA REAÇÃO QUÍMICA | 44 |
| 4.5 ORDEM DA REAÇÃO | 45 |
| 4.6 BALANÇO GLOBAL TEÓRICO DO PROCESSO PETROSIX | 45 |
| 4.6.1 Balanço térmico | 47 |
| 4.6.2 Balanço geral para o processo petrosix | 48 |
| 5 CONCLUSÕES | 49 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 50 |
| ANEXO | 53 |

1. Introdução

Há no mundo um produto que é amplamente utilizado em quase todos os processos de fabricações de produtos e também é a mais importante fonte energética conhecida: petróleo. Por ter tamanha participação em diversos aspectos do nosso cotidiano, há a preocupação em encontrar outras fontes que possam ser utilizadas como alternativas frente às eventuais limitações de seu uso. Uma alternativa já conhecida a algum tempo e que voltou a ganhar reconhecimento recentemente, é uma rocha conhecida popularmente como xisto. O xisto é interessante pois dele consegue-se extrair gás similar ao gás natural e também óleo, que pode ser processado e gerar vários subprodutos que também são derivados de petróleo. Neste trabalho vamos analisar o sistema de obtenção destes compostos químicos a partir de um processo de conversão térmica da rocha.

Há um grande temor mundial de que as reservas de petróleo venham a acabar em um futuro próximo, pois este demora um longo período de tempo para ser formado na natureza. Porém, há controvérsias no meio científico do quanto ainda resta de petróleo no mundo. Ocorreu a alguns anos a descoberta de petróleo em águas profundas no Brasil, o que fez com que a Petrobras desenvolvesse uma avançada tecnologia de exploração em camadas de pré-sal. Deste então, descobriu-se que assim como ocorre na costa brasileira, há possibilidade de haver grandes reservas de petróleos de águas profundas em outros países.

Por ter essa tamanha importância é fundamental o estudo de alternativas para substituir este bem que está sujeito a diversas variáveis. A demanda mundial de energia cresce, o aumento da população mundial contribui com isso. Outro aspecto importante é o desenvolvimento econômico de países antes considerados subdesenvolvidos, o crescimento da China e demais países, e também devemos analisar que os países já desenvolvidos também tendem a aumentar sua demanda energética sempre mais, na tentativa de ao menos manter seu padrão de desenvolvimento.

Outro fator a se considerar sobre o petróleo é a questão política. Alguns dos principais países produtores, exportadores e de maior reserva de petróleo estão situados no chamado Oriente Médio. Esta região sofre constantemente com conflitos políticos e religiosos, tanto internamente quanto externamente.

Os investimentos na utilização do xisto tiveram grande incentivo nos EUA, principalmente devido a uma característica bem específica nas leis deste país que garante que o dono da terra seja também dono dos recursos que existem em seu subsolo. Isto fez com que houvesse uma menor dependência de programas governamentais, e um grande volume de investimentos privados em pesquisa de maneiras rentáveis economicamente de se extrair o gás e o óleo presentes nesta rocha. O método mais usado em solo americano é o chamado fraturamento hidráulico, um tipo de perfuração, que vem sofrendo diversas críticas ambientais devido aos riscos que oferece na contaminação do solo e no grande volume de água necessário para sua realização. Essa exploração americana tem gerado bastante esperança de que no futuro os Estados Unidos diminuam a importação de petróleo e que o gás de xisto substitua o uso de gás natural.

O Brasil possui uma das maiores reservas mundiais de xisto. Uma planta industrial da Petrobras faz o processamento dessa rocha a partir de um processo termoquímico, produzindo alguns derivados de petróleo (Petrobras, 2013). A Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis - ANP realizou no fim de novembro de 2013 uma licitação de áreas propensas a ter recursos de gás natural de fontes convencionais e não convencionais (incluindo o gás de xisto), foi a chamada 12ª Rodada de Licitações de blocos para a exploração e produção de petróleo e gás natural. Estes novos blocos estão divididos da seguinte maneira, 130 nas bacias já maduras do Recôncavo Baiano e Sergipe-Alagoas e mais 110 em áreas de novas fronteiras de conhecimento e tecnológicas nas bacias do Acre, Paraná, Parnaíba, Parecis e São Francisco. A agência também criará regras para a perfuração e utilização de fraturamento hidráulico nestes novos poços, através de uma resolução que tem por objetivo minimizar problemas ambientais e tentar ao máximo evitar contaminação de águas. Para dar suporte a essa resolução, a ANP lançou uma nota técnica que explica o método e regulações internacionais já utilizados e define três exigências para as empresas: a criação de um sistema de gestão ambiental, um projeto de fraturamento hidráulico não convencional e um sistema de gestão de segurança operacional (ANP, 2013b).

Os objetivos deste trabalho são descritos a seguir. Analisar os fenômenos de transferência no processo de obtenção de gases pelo processo de pirólise, formar uma base teórica e experimental desse processo, propor balanços gerais de energia e massa e analisar os dados obtidos, correlacionando-os com aspectos fundamentais

de uma reação química. O trabalho está dividido em um referencial teórico acerca de aspectos gerais que envolvem o processo e a matéria prima, materiais e métodos, resultados e discussões, bem como as conclusões.

2 – REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo vamos apresentar informações acerca da matéria prima e do processo a ser explorado.

2.1- O XISTO

A rocha popularmente chamada de xisto, tem como nome geologicamente correto folhelho. É uma rocha sedimentar oleífera caracterizada por ser constituída de finas camadas, e que tem matéria orgânica em sua composição, conforme visto na Figura 1 (Melo, 2013).

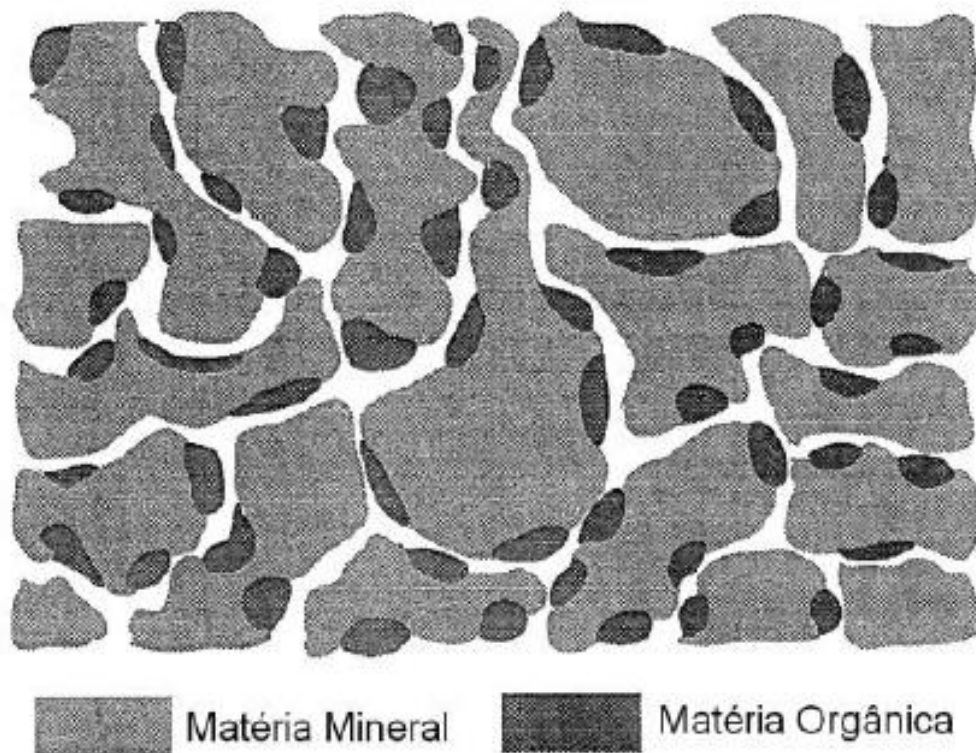


Figura 1 – Composição do xisto (Melo, 2013)

2.1.1 Caracterização

O xisto pode ser dividido em betuminoso, que contém quantidade de betume, de onde o óleo pode ser extraído com o uso de solventes, e pirobetuminoso, o qual necessita de um aquecimento (pirólise) para que o querogênio presente nele se transforme em óleo e gás. Na natureza cerca de 90% do xisto existente é do tipo pirobetuminoso (Santos, 2010). A Figura 2 nos mostra os componentes principais de folhelhos oleígenos.

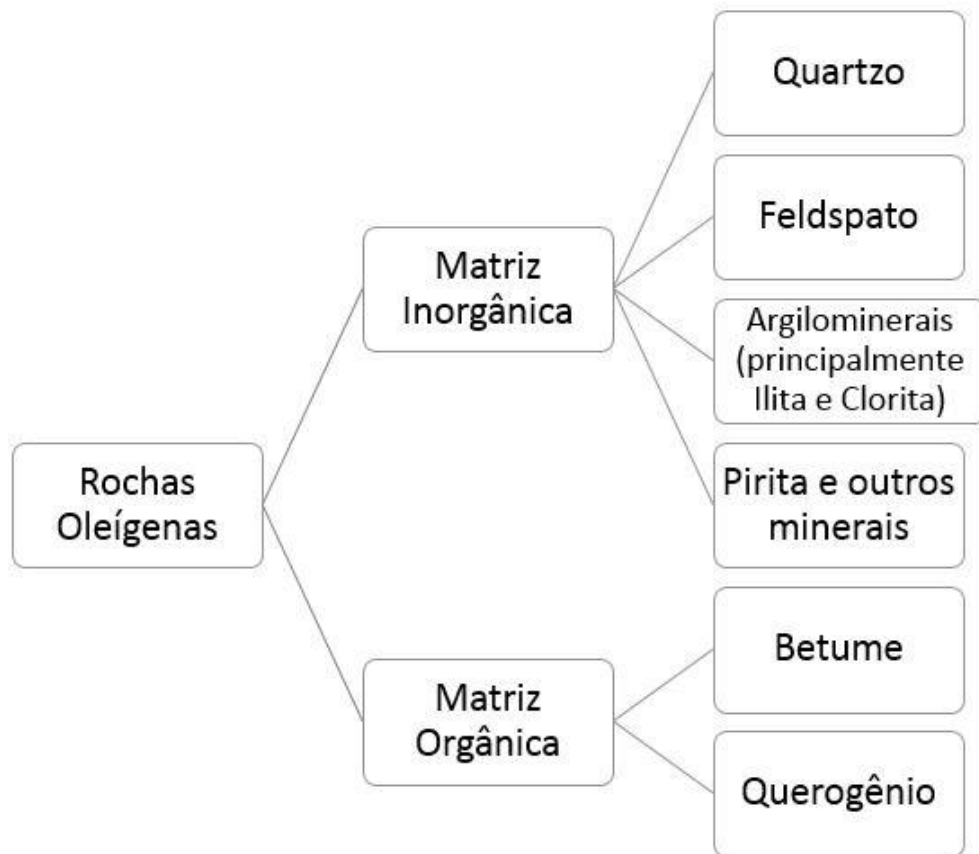


Figura 2 – Principais componentes de rochas oleígenas. Adaptado de Santos (2010)

2.1.2 Querogênio

A matéria orgânica do xisto se encontra na forma de querogênio, que é um hidrocarboneto pesado, que pode dar origem ao óleo, e quando este passa por reações térmicas, seus compostos são separados devido à quebra das ligações, dividindo-se em subprodutos. Segundo Melo (2013), a composição média do querogênio é $C_{200}H_{300}SN_5O_{11}$.

2.1.3 Localização das reservas

Esta rocha está presente em diversas localidades do mundo, conforme a Figura 3, sendo as principais reservas tecnicamente recuperáveis de acordo com relatório da agência americana de administração de informações energéticas – Energy Information Administration (EIA, 2013) apresentadas nas Tabelas 1 e 2:



Figura 3 – Mapa das bacias mundiais recuperáveis de óleo e gás de xisto (EIA,2013)

Tabela 1 – Países com as maiores reservas tecnicamente recuperáveis de óleo (EIA,2013).

| Posição | Países | Óleo de Xisto (bilhões de barris) |
|---------------|-----------|-----------------------------------|
| 1 | Rússia | 75 |
| 2 | E.U.A | 58 |
| 3 | China | 32 |
| 4 | Argentina | 27 |
| 5 | Líbia | 26 |
| 6 | Venezuela | 13 |
| 7 | México | 13 |
| 8 | Paquistão | 9 |
| 9 | Canadá | 9 |
| 10 | Indonésia | 8 |
| Total Mundial | | 345 |

Tabela 2 – Países com as maiores reservas recuperáveis de gás (EIA, 2013).

| Posição | Países | Gás de Xisto (Trilhões de pés cúbicos) |
|---------------|---------------|--|
| 1 | China | 1115 |
| 2 | Argentina | 802 |
| 3 | Algéria | 707 |
| 4 | E.U.A | 665 |
| 5 | Canadá | 573 |
| 6 | México | 545 |
| 7 | Austrália | 437 |
| 8 | África do Sul | 390 |
| 9 | Rússia | 285 |
| 10 | Brasil | 245 |
| Total Mundial | | 7299 |

No relatório da EIA (2013) há um mapa que mostra as bacias de xisto existentes no Brasil. Da Figura 4, em laranja estão representadas as mais viáveis para exploração (Paraná, Amazonas e Solimões), por terem mais dados geológicos disponíveis e maior produção esperada.

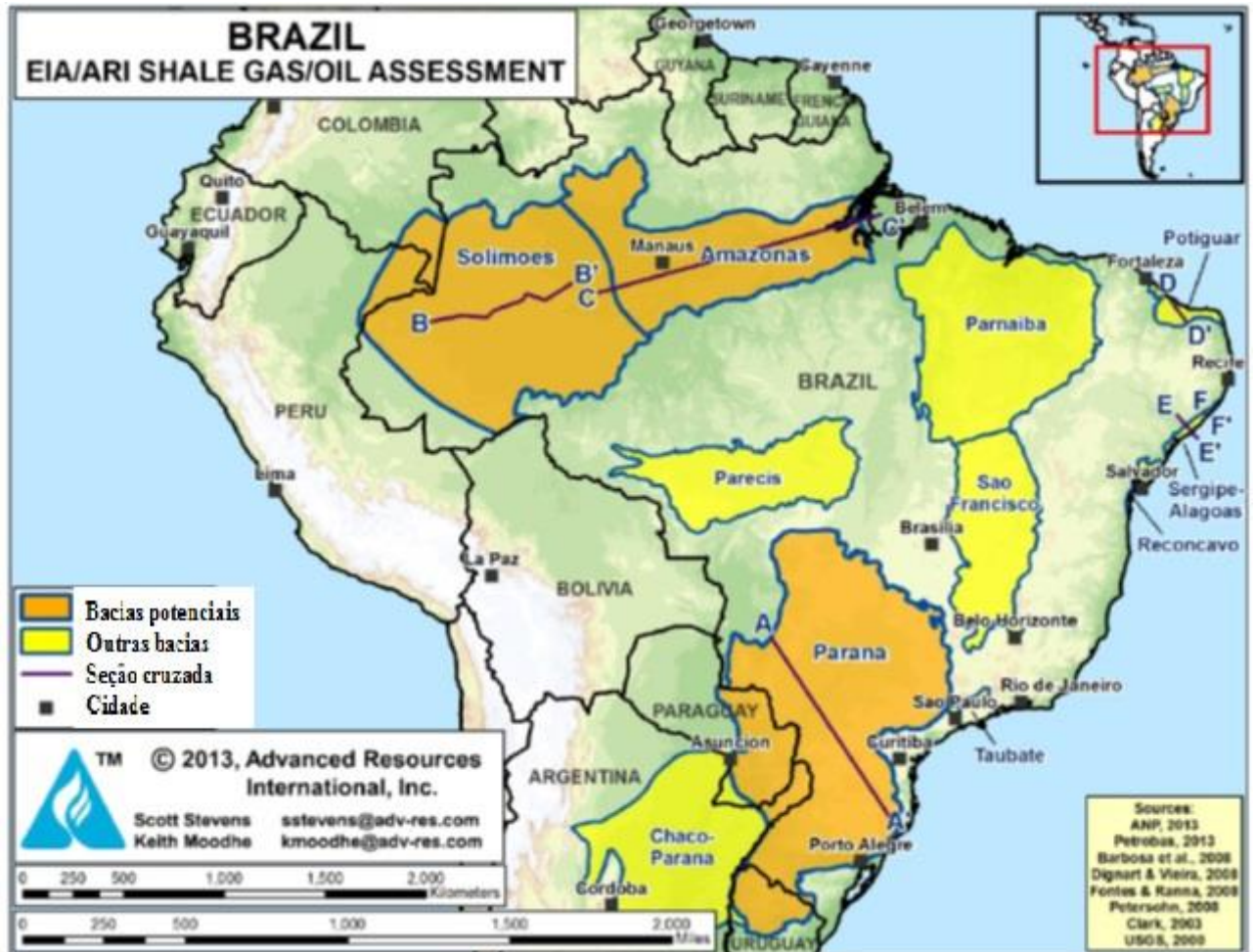


Figura 4 - Bacias de xisto em perspectivas no Brasil. Adaptado de EIA (2013).

A principal formação brasileira é a do Irati, onde se encontra a bacia do Paraná, que está presente nos seguintes estados: Goiás, Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e São Paulo. Na Figura 5 apresenta-se a mina Rio das Pedras em São Mateus do SUL, Paraná, onde localiza-se a Unidade de Industrialização do Xisto – SIX, pertencente à Petrobras. Lá existem duas camadas de xisto betuminoso e uma camada intermediária, a superior tem 6 metros de espessura em média e um teor médio de óleo de 6,4%, a camada intermediária tem em sua composição principalmente siltitos e margas, e a camada inferior possui espessura de 3 metros e um teor médio de óleo de 9%.

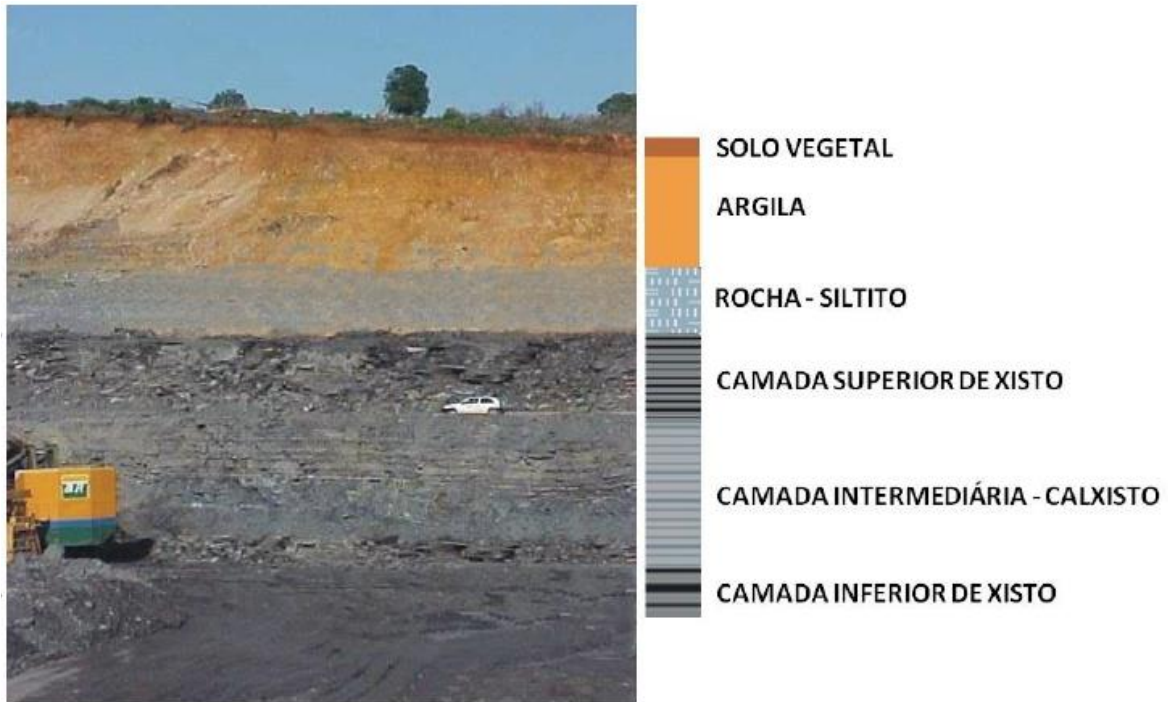


Figura 5 – Formação Irati em São Mateus do Sul – PR (Atanásio, 2002)

Em 1954 foi criada a Superintendência de Industrialização do Xisto, da Petrobras, para continuar os estudos que já estavam sendo feitos por outros órgãos a respeito dessa nova fonte de energia (Atanásio, 2002). Em 1972 entrou em funcionamento a Usina protótipo do Irati, uma planta piloto que pretendeu comprovar a eficácia do processo de extração e processamento desenvolvido e patenteado pela Petrobras, chamado de PETROSIX. A partir de dezembro de 1991 começou a funcionar o Módulo Industrial da usina (MI), operando já em escala industrial e que atualmente processa diariamente 7800 toneladas de xisto, gerando cerca de 3870 barris de óleo, 120 toneladas de gás combustível, 45 toneladas de gás liquefeito e 75 toneladas de enxofre. Hoje a Unidade de Industrialização do Xisto - SIX serve também como um polo de desenvolvimento de novas tecnologias de refino da Petrobras, contando por exemplo com plantas piloto de desasfaltação, hidrogenação catalítica e craqueamento catalítico (Petrobras Magazine, 2009)

2.2 PROCESSOS

Esta seção falará sobre os processos existentes para a extração de produtos a partir do xisto.

2.2.1 Fraturamento Hidráulico

O processo mais utilizado para obter gás e óleo de xisto, e que deve ser utilizado futuramente nas áreas de exploração de gás de xisto no Brasil, é a perfuração horizontal combinada com o fraturamento hidráulico. A perfuração horizontal consiste no direcionamento da perfuração a fim de se atingir uma maior área. O fraturamento hidráulico consiste na injeção a alta pressão de uma mistura contendo água, aditivos especiais e propantes (que servem para impedir fisicamente o fechamento das fissuras), que provocam fissuras no poço de onde sai o gás e facilita a saída do óleo na rocha. Depois disso, a água é retirada e pode ser tratada e usada para reinjeção. Como desvantagens desse processo há a utilização de grandes quantidades de água e supostas contaminações do ambiente. Novas tecnologias estão sendo desenvolvidas no sentido de resolver tais problemas (ANP,2013b).

2.2.2 Pirólise

Outro processo utilizado para recuperar óleo a partir da rocha é o da conversão térmica através de pirólise do xisto. Esta se inicia com a mineração da rocha, que então é tratada e passa pelo processo de pirólise. O composto é submetido ao aumento da temperatura, levando-o a se decompor, permitindo a quebra das ligações entre carbonos e formando novos componentes de maior valor comercial agregado (gases e óleos).

2.2.3 Ensaio de Fischer

Para estimar a quantidade de óleo presente em determinado folhelho, é recomendado realizar o ensaio modificado de Fischer (Fischer ASTM D3904-80 – Standard Test Method for Oil From Oil Shale). Ele é dito modificado pois inicialmente foi desenvolvido para ser utilizado em retorta de carvão (Goodfellow et al.,1968). Esta técnica consiste em um teste laboratorial onde utiliza-se uma amostra de xisto de massa aproximada de 100 gramas, com uma granulometria de < 2,38 mm e se aquece numa retorta de alumínio pequena a uma temperatura de 500° C. A taxa de aquecimento é de 12° C/min e o tempo que a amostra fica na temperatura máxima é de 40 minutos (Dyni, 2005). O vapor gerado da combinação de água, gás e óleo é condensado e resfriado em um tubo de centrífuga, com gelo. Este método é muito usado para servir de referência na comparação entre diferentes tecnologias.

2.2.4 Estado da arte

Há no mundo alguns processos distintos para a extração de xisto, estes diferem basicamente nas suas variáveis de operação e principalmente no tipo de reator utilizado. Para efeito de estudo, será explicado melhor o processo utilizado no Brasil para mineração e pirólise, que é o processo patenteado pela Petrobras. Algumas tecnologias ao redor do mundo em estágio de pesquisa e desenvolvimento são encontradas na Jordânia, Mongólia, Israel, Rússia, Turquia e Estados Unidos. Em escala comercial há tecnologias no Brasil, China e Estônia, enquanto a Austrália possui um projeto de tecnologia chamado de ATP (Santos, 2010).

2.3 PROCESSO PETROSIX

O processo PETROSIX é caracterizado por possuir uma mineração do tipo de céu aberto e retortagem de superfície. Seu reator em funcionamento no módulo industrial possui cerca de 11 metros de diâmetro. Outro diferencial do processo é que já se encontra em operação é a reciclagem de pneus usados, onde até 5% da carga do reator pode ser composta por pneus inservíveis triturados. Segundo (Santos, 2010) após ser pirolisada, uma tonelada de pneu picado se converte em 520 kg de óleo, 296 kg de negro de fumo, 120 kg de arame, 36 kg de gás, 24 kg de água e 4 kg de enxofre.

Os principais produtos e subprodutos do xisto e seu processamento estão mostrados na Figura 6 (Petrobras, 2013).



Figura 6 - Principais produtos e subprodutos do xisto (Petrobras, 2013).

Dentre os produtos mostrados, os mais utilizados comercialmente são os seguintes:

- **Óleos Combustíveis de Xisto:** são utilizados no consumo de indústrias em centros urbanos. Suas características mais vantajosas são a elevada facilidade de manuseio e uma alta fluidez, fazendo com que esses óleos não precisem passar por pré-aquecimento. Assim estes óleos são indicados para regiões com o clima mais frio e conseguem promover uma diminuição nos custos de operação da indústria.
- **Gás Combustível de Xisto:** próximo à SIX, no município de São Mateus do Sul-PR, há uma indústria de cerâmica que compra esse gás de xisto para usar em seus fornos (Petrobras, 2013).

Com base nos dados de produção mensal de derivados da ANP (2013a), a Tabela 4, mostra a produção (m^3) de derivados de xisto no Brasil entre os anos de 2009 a 2012. Observa-se da tabela que o ano de 2011 foi o de menor produção geral de derivados.

Tabela 3 – Produção de derivados do xisto no Brasil em m³, entre 2009 e 2012. (Dados modificados da ANP, 2013b)

| Ano | Total (m ³) | GLP (m ³) | Nafta (m ³) | Óleo Combustível (m ³) | Outros energéticos (m ³) | não |
|------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-----|
| 2012 | 303152 | 24122 | 31689 | 244754 | 2578 | |
| 2011 | 268310 | 18766 | 33112 | 213014 | 3418 | |
| 2010 | 354221 | 26761 | 42536 | 281779 | 3145 | |
| 2009 | 339977 | 27044 | 40809 | 270576 | 1548 | |

Pode-se ver na Figura 7 (Assunção, 2004) um fluxograma completo do processo Petrosix, mostrando desde a mineração até a obtenção dos produtos. Cada etapa do processo será descrita detalhadamente a seguir.

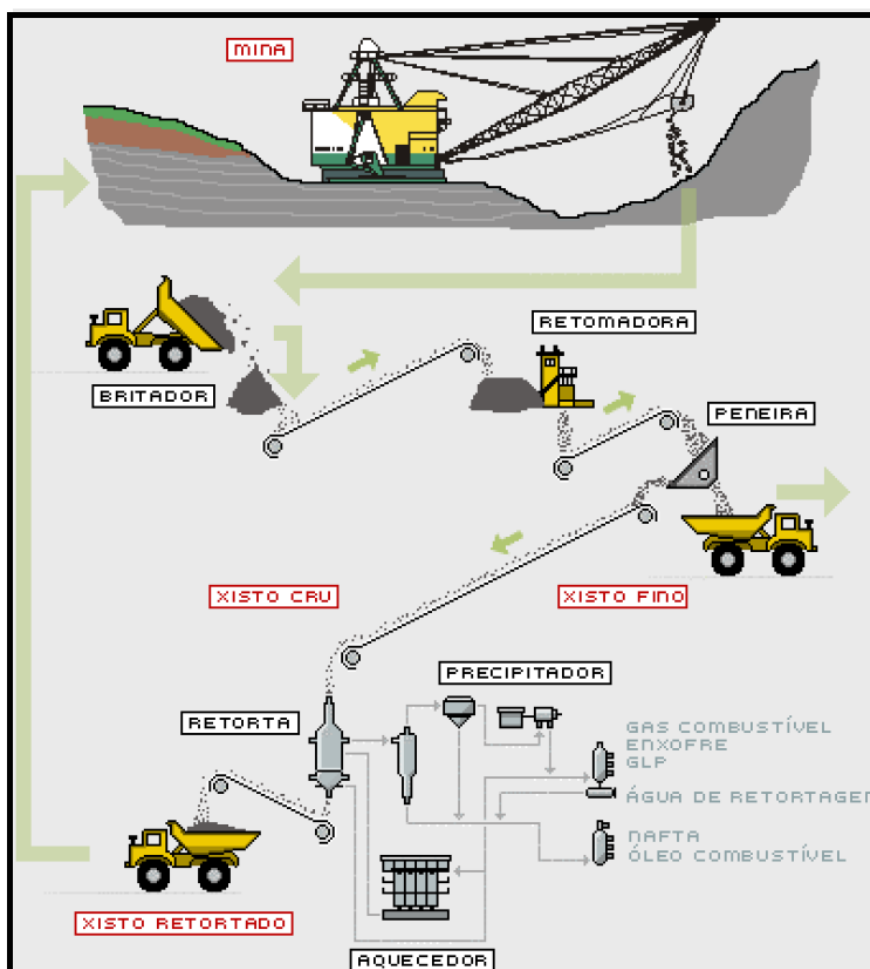


Figura 7 – Fluxograma do processo Petrosix (Assunção 2004).

2.3.1 Mineração

A mineração do processo Petrosix é do tipo céu aberto, onde o método utilizado é chamado de *stripping mining* (mineração em tiras). O motivo para a escolha desta metodologia de mineração é a pouca profundidade apresentada nesta formação. As tiras possuem 25 metros de largura e 2500 metros de comprimento. Primeiramente é feita a remoção do solo vegetal, então ocorrem detonações de explosivos para desmontar as camadas de capeamento e intermediária, então a escavadeira de arrasto (*dragline*) retira essas camadas colocando-as em uma tira já minerada para iniciar já a recuperação, com as camadas de xisto já descobertas são feitas outras explosões para o desmonte. Escavadeiras menores são usadas para retirar este xisto e colocá-lo em caminhões e levar ao tratamento. A Figura 8 mostra as camadas de xisto, a camada intermediária, as escavadeiras e o caminhão. (Santos, 2009).

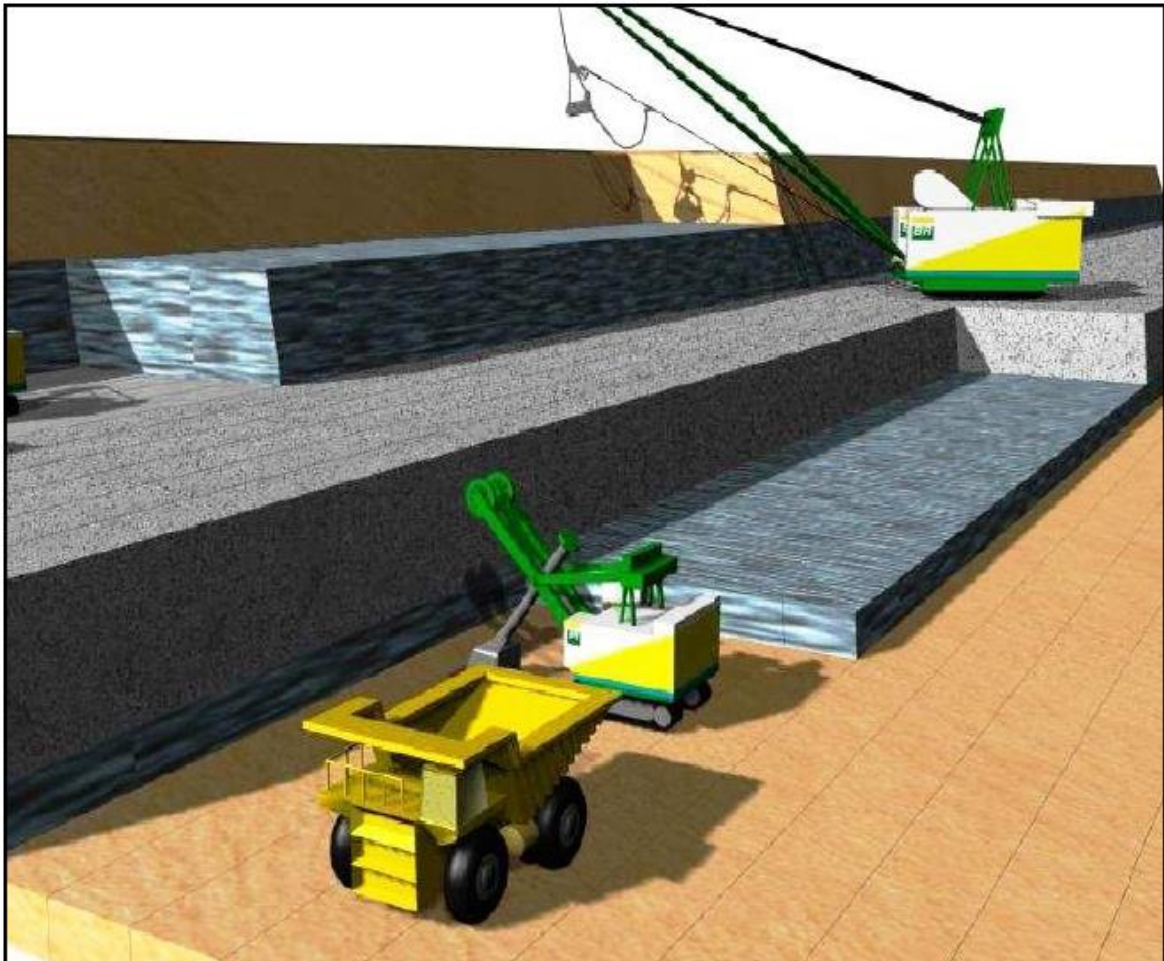


Figura 8 - Mineração em tiras (Santos, 2009).

2.3.2 Tratamento do minério

O tratamento do xisto envolve principalmente duas etapas, a britagem e o peneiramento. A britagem ocorre para diminuir o tamanho da rocha para que o processo de pirólise seja eficiente, algo como a quebra dos pedaços de xisto. Já o peneiramento é feito pois partículas muito pequenas também não são bem vindas no processo, esses finos são levados de volta a mina para o processo de recuperação do solo. O tamanho ideal do minério é com dimensões entre 11 mm e 85 mm.

Estas duas etapas são feitas em três estágios para garantir que o material a ser levado à próxima etapa do processo esteja em conformidade com o estabelecido. O minério de granulometria correta é então estocado, em duas pilhas, e levado ao reator. A capacidade nominal desta unidade é de tratar 1050 t/h. Deste total, aproximadamente 170 t/h retornará à mina em forma de finos de xisto e o restante vai para a retorta (Santos, 2010).

2.3.3 Retortagem

A zona de retortagem é onde ocorre a pirólise propriamente dita. Conforme a Figura 9, a entrada da carga acontece pela parte de cima do reator (1), no caso, 95% xisto e 5% pneu triturado e vai descendo pela ação da gravidade, em atmosfera isenta de oxigênio. Um fluxo de gás (2) a temperaturas acima de 500 °C é colocado dentro do reator na zona de pirólise em sentido ascendente e encontra com o querogênio do xisto, realizando sua decomposição e gerando um vapor de óleo, de água e outros gases provenientes da pirólise. O xisto que não reagiu, chamado de xisto retortado (9) é então retirado do reator para ser levado para recuperação da mina. Um fluxo de gás (8) passa retirando calor do xisto retortado, necessitando assim de menos energia para ser reaquecido e injetado novamente no reator. A mistura gasosa sairá do reator em direção ao ciclone (3), onde irá acontecer um processo de coleta de eventuais partículas sólidas e líquidas, o mesmo ocorre nos precipitadores eletrostáticos, daí obtemos um óleo pesado (4 e 5). O gás que passa por estas etapas vai para um compressor (6), de onde se divide em três fluxos. Um segue para o aquecedor e será injetado como gás quente, outro será injetado como gás frio para recuperar o calor do retortado, e o gás produto vai em direção ao condensador (7). Esse gás produto é composto principalmente de hidrocarbonetos leves, água, gás sulfídrico, hidrogênio, entre outros gases. No condensador é onde retira-se o óleo leve, após ser separado da água residual. O gás que sai do condensador passa por tratamentos onde será recuperado o enxofre, e o gás liquefeito de xisto, sobrando após estes tratamentos o

gás combustível. A fração de óleo pesado gerada no processo pode passar por etapas de separação e fracionamento, onde pode-se obter as naftas e outros produtos leves (Atanásio, 2002; Melo, 2013; Ribas, 2012; Santos, 2010).

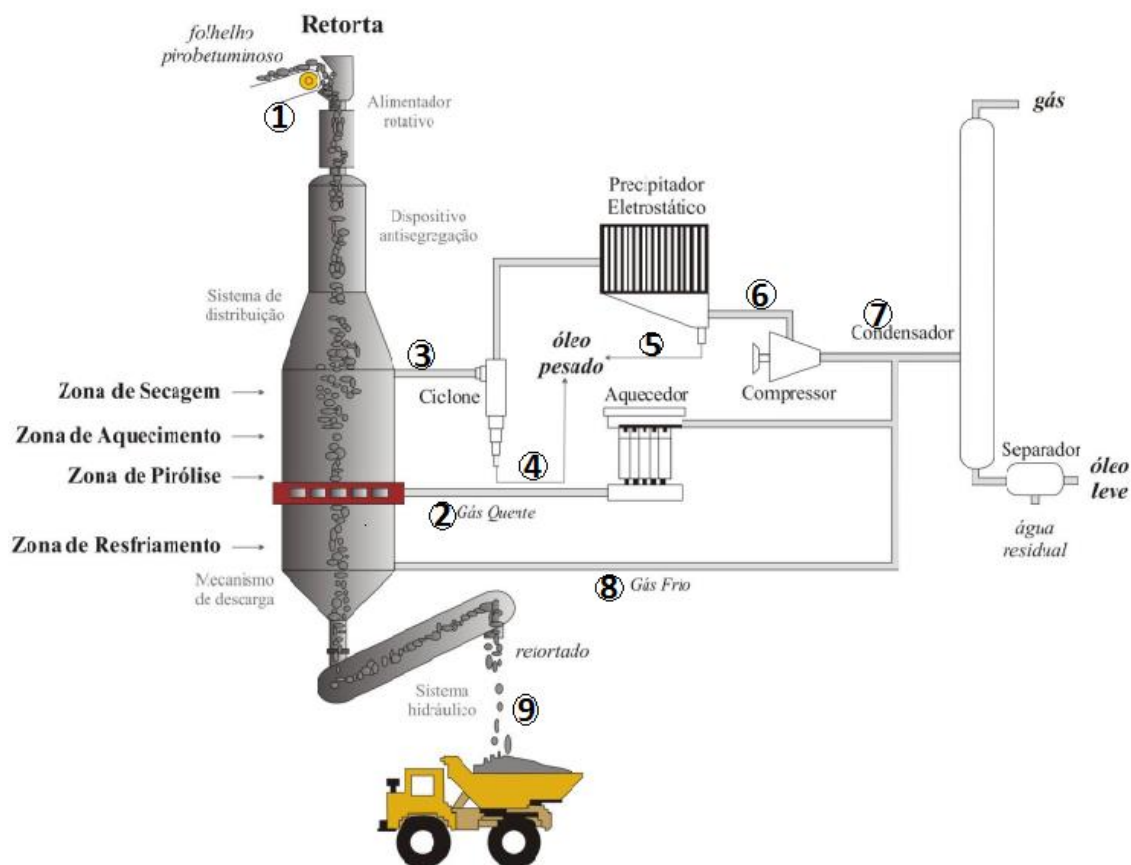


Figura 9 – Diagrama da retortagem do processo Petrosix (modificado de Ribas, 2012)

Explica-se mais detalhadamente o que ocorre em cada zona do reator (Almeida, 2005).

Zona de Secagem: é onde ocorre o encontro do gás quente com as partículas de xisto. Nesta zona ocorre a geração de vapor de água que se junta ao fluxo de gases.

Zona de Aquecimento: onde ocorre o aumento de temperatura do xisto seco até atingir a temperatura de início da pirólise.

Zona de Pirólise: é onde ocorre a quebra das ligações entre carbonos do querogênio, liberando vapores de hidrocarbonetos, gases da pirólise e vapor d'água.

Zona de Resfriamento: aqui ocorre uma transferência de calor entre o xisto retortado e o fluxo de gás frio colocado para iniciar um futuro aquecimento.

A matéria inorgânica do xisto ao ser aquecida também sofre transformações, por exemplo, os carbonatos decompõem-se parcialmente em óxidos e gás carbônico. Já a pirita, ao reagir com o hidrogênio é responsável pela geração do gás sulfídrico (H_2S), que por sua vez é tratado para a produção de enxofre.

2.4 AMBIENTAL

Segundo Atanásio (2002), para tentar amenizar os problemas causados pela mineração foi criado um programa de reflorestamento de cobertura vegetal nativa pela Petrobras na sua unidade SIX. Quando não há a possibilidade de recuperar a vegetação, tenta-se promover atividades agropecuárias nas áreas antes degradadas. Parte da rocha volta à área de mineração, e lá, é usada para tentar reconstituir o solo da região.

Porém há estudos que indicam a possibilidade de riscos ambientais relativos à poluição de lençóis freáticos, emissão de gases poluentes na atmosfera durante o processamento e até mesmo o risco de combustão espontânea dos resíduos (como os finos de xisto, que possuem a mesma composição química do xisto).

O Ministério Público do Paraná chegou a pedir em Fevereiro de 2013 a interdição da Unidade de Industrialização do Xisto – SIX da Petrobras, alegando riscos ambientais e citando como exemplo a presença de mercúrio em quantidade acima do permitido em um leito de um rio da região, além da presença detectada em cascas de árvores, ferro, enxofre e silício (Agência Estado, 2013).

2.5 - LEVANTAMENTO SOCIOECONÔMICO

Segundo Assunção (2004), está em funcionamento desde 1992 a Incubadora Tecnológica de São Mateus do Sul – PR (ITS). A ITS foi criada com apoio da Petrobras com o objetivo de proporcionar condições para a criação e instalação de empresas que criem produtos ou processos relacionados ao xisto. Essa movimentação do governo em favor da indústria do xisto aparece como uma resposta, pois em 1989 a Petrobras decidiu fechar sua unidade na cidade, o que gerou uma mobilização da população e políticos da região e conseguiu reverter a situação.

A contribuição em impostos da SIX é de R\$ 20 milhões/ano em ICMS (Petrobras, 2013). A Petrobras começou a pagar no começo do ano de 2013 royalties ao estado do Paraná e ao município de São Mateus do Sul relativos à exploração do

xisto nessa região. O estado entrou com pedido na ANP para que o pagamento seja retroativo ao início da operação em escala comercial da unidade, e também quer receber uma participação de 10% nos resultados da comercialização dos produtos e subprodutos (AEN-PR, 2013).

Em sua tese, Santos (2010) realiza um longo estudo acerca de todo o mercado de processamento de xisto, e custos de implementação, para avaliar sua viabilidade econômica no Brasil. A conclusão apresentada é que para ser um investimento viável, nos moldes atuais, há a dependência de uma série de fatores, como um preço elevado do dólar, aproveitamento de pneus, comercialização dos subprodutos e possíveis impactos ambientais. Portanto, o investimento em plantas de exploração e processamento de xisto pode ser considerado de risco.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão mostrados os materiais utilizados e as metodologias estudadas para realizar os estudos propostos.

3.1 - AMOSTRA DO MATERIAL

Cerca de 1 kg de material foi enviado pela SIX- Unidade de Industrialização do Xisto, conforme pode ser visto na Figura 10.



Figura 10- Amostra de xisto britada

A amostra veio já britada, de camada inferior de xisto, do mesmo material que é processado na usina.

3.2 - PREPARAÇÃO DO MATERIAL

Para realizar as análises desejadas, o material deve possuir uma granulometria menor do que a inicialmente obtida. Para tal foi necessário fazer uma pulverização da amostra. Pegou-se as britas de menor tamanho e quebrou-se em pedaços ainda menores, que depois passaram por moagem e trituração com o uso de gral e pistilo de porcelana (Figura 11).

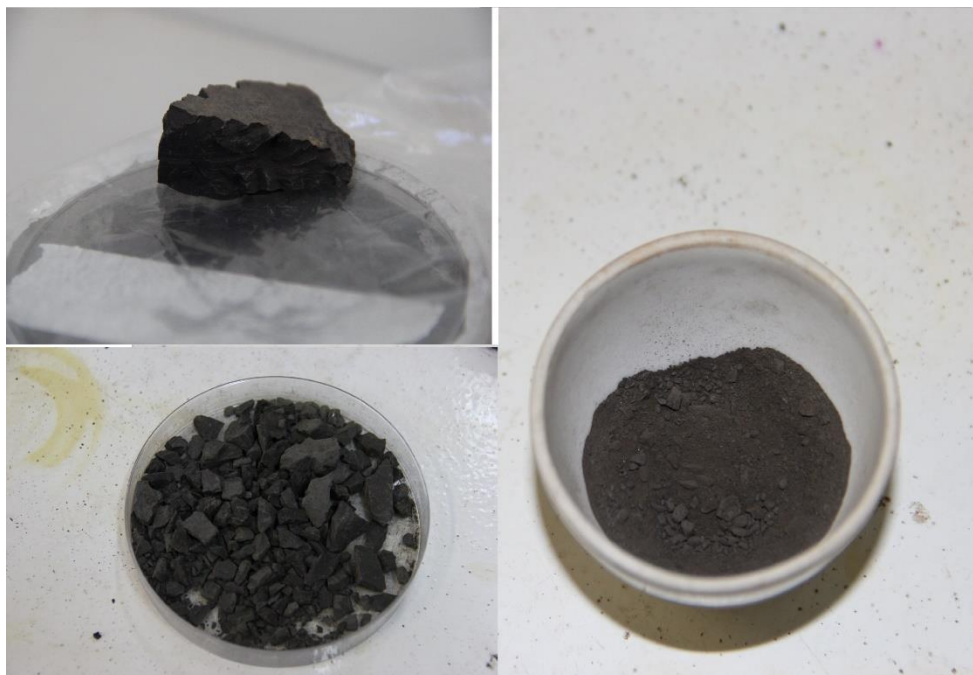


Figura 11 - Fases de preparação da amostra

3.3 - ANALISES TÉRMICAS

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise térmica, que consiste em monitorar a variação de massa de uma determinada amostra, quando submetida a um aumento de temperatura controlado em ambiente de atmosfera controlada. Para tal, os equipamentos que realizam essa análise contam basicamente com uma microbalança, termopares, um forno o sistema de gás de purga. Em alguns casos pode haver nestes aparelhos outras análises realizadas simultaneamente, como a Análise Térmica Diferencial (DTA). Esta análise compara a amostra e uma referência, sendo aquecidas ao mesmo tempo, e mede a diferença dos sinais emitidos, identificando assim transições de fase onde não há variação de massa (Skoog, 2002).

O equipamento utilizado para as análises termogravimétricas foi da marca Shimadzu, modelo DTG-60, localizado no Laboratório de Materiais e Combustíveis – LMC do Instituto de Química de Universidade de Brasília – UnB, e está mostrado na Figura 12. Os parâmetros das corridas estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros do TGA

| Parâmetro | |
|-------------------------|------------|
| Cadinho | Platina |
| Atmosfera | Nitrogênio |
| Fluxo de gás | 50 ml/min |
| Variação de temperatura | 25 a 800°C |
| Massa inicial 1 | 6,446 mg |
| Taxa de aquecimento 1 | 5 °C/min |
| Massa inicial 2 | 3,905 mg |
| Taxa de aquecimento 2 | 10 °C/min |

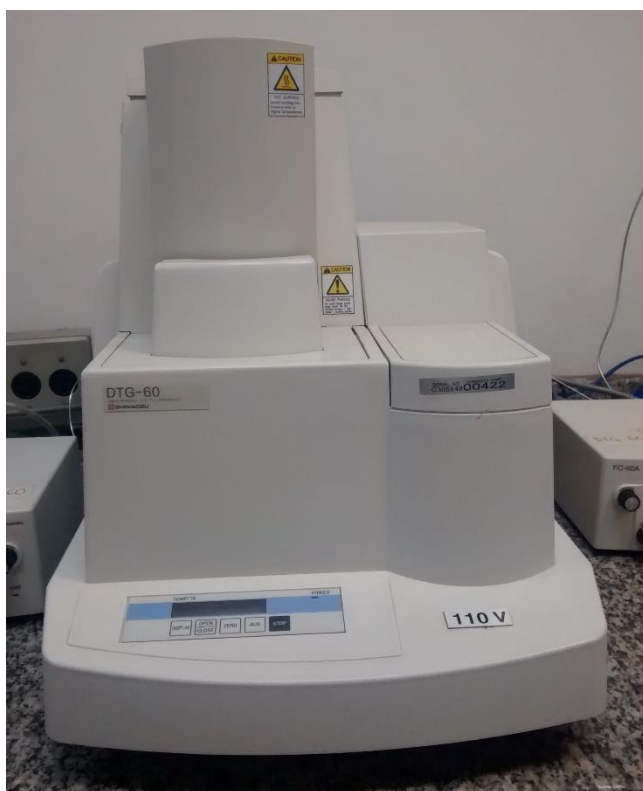


Figura 12 - Equipamento de análise termogravimétrica

3.4 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Para resolver os balanços mostrados, foi necessária a determinação de algumas propriedades do xisto, bem como do gás usado para o aquecimento. A Tabela 5 (Almeida, 2005) mostra a análise química do xisto da formação Irati, com os

valores expressos como uma média entre as camadas superior e inferior, já que a variação é pequena.

Tabela 5 – Composição química do xisto (modificado de Almeida, 2005)

| Composição (% em peso) | Elementar | Valores |
|---------------------------|-----------|---------|
| Carbono Total | | 13,4 |
| Carbono mineral | | 1,95 |
| Hidrogênio | | 0,275 |
| Enxofre total | | 5 |

Na Tabela 6 (Martinez, 2001), são apresentadas as propriedades físicas do xisto a uma temperatura de 623 K, e do gás em duas temperaturas diferentes (673 K e 823 K).

Tabela 6 – Propriedades físicas do xisto (modificado de Martinez, 2001)

| Produto | Massa específica (ρ) [kg/m ³] | Calor específico (c_p) [J/kg.K] | Condutividade térmica (k) [J/s.m.K] |
|---------------|---|--|--|
| Xisto (623 K) | 2100 | 1126 | 3,84 |
| Gás (673 K) | 0,327 | 2050 | 0,0528 |
| Gás (823 K) | 0,327 | 2050 | 0,0698 |

Outro conjunto importante de informações para a montagem dos balanços térmicos e global é o dos parâmetros adotados na modelagem. A Tabela 7 (Melo, 2013) mostra os valores usados para a simulação de seus balanços, com base em hipóteses e experimentos acerca do processo Petrosix.

Tabela 7 - Parâmetros adotados para os balanços (modificado de Melo,2013).

| Parâmetro | Unidade | Valor |
|---|---|-------|
| Coeficiente de transferência de calor (h) | $\text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ | 24 |
| Comprimento da aresta da partícula de xisto (l) | Cm | 4 |
| Área transversal do leito (A_t) | m^2 | 19,63 |
| Relação área/volume da partícula (a) | m^2/m^3 | 25 |
| Tempo de permanência do xisto (t) | min | 60 |
| Temperatura de entrada do xisto (T_{xe}) | K | 298 |
| Temperatura de entrada do gás (T_{ge}) | K | 823 |
| Vazão mássica do gás (\dot{m}_g) | Kg/s | 14,2 |
| Vazão mássica do xisto (\dot{m}_x) | Kg/s | 17,8 |
| Velocidade do gás (v) | m/s | 0,05 |

3.5 - BALANÇOS DOS FENÔMENOS DE TRANSFERÊNCIA

Compreender o comportamento dos processos termoquímicos com relação aos fenômenos de transferência é muito complexo e se torna um desafio para a ciência. Isto é, porque ocorrem diversas reações químicas e interações num reator químico num intervalo de tempo. Além disso, é necessário ter disponível várias propriedades físico-químicas a diferentes condições de operação. Também é extremamente importante correlacionar os mecanismos das reações com a cinética, para obter resultados mais próximos da realidade e desenhar um reator químico adequado. Por isto são fundamentais a predição e o conhecimento teórico, para propor simulações inteligentes que ajudem a prever o comportamento de determinado modelo.

Entretanto, encontrar informação específica sobre as conversões termoquímicas a partir de matéria orgânica é difícil, pela escassez de trabalhos disponíveis na literatura. Grandes empresas têm incrementado o interesse por obter dados específicos da indústria termoquímica, elevando em forma significativa o número de patentes por alguns grupos de pesquisa. Contudo, apesar das observações-limitações pontuais encontradas durante a pesquisa, estas serviram como um desafio. Neste contexto, fez-se necessário montar uma base própria de dados e assumir diversas condições de operação.

3.5.1 - Fenômenos de Transferência

No processo termoquímico em estudo ocorrem dois fenômenos importantes e destacáveis, que são: o fenômeno de transferência de massa e o de calor. Estes fenômenos envolvem variáveis termodinâmicas do processo como: pressão, temperatura, entalpia, entropia, composição química dos compostos, fluxo, tempo de residência, tempo da reação química, mecanismo da reação, entre outras.

Além disso, foram consideradas as condições de operação. Estas são relacionadas com os fluxos de massa e calor das entradas e saídas do reator químico. Também existem outras variáveis importantes consideradas como secundárias que é o desenho completo do reator.

Neste trabalho não serão considerados o desenho do reator e seu foco permanece nos valores que são obtidos da cinética e na reação química. Também foram adotados balanços médios gerais.

3.5.2 Características do Processo Selecionado

Processo intermitente:

Num processo de produção do tipo intermitente, ou também chamado de processo por batelada, a matéria prima é colocada, a reação acontece e só depois de finalizada é que alimenta-se novamente o reator. Este tipo de processo é o mais utilizado para pesquisa científica e produção em pequena escala (Pereira, 2010).

Regime não transiente ou Permanente:

No processo selecionado, as variáveis do processo não variam ou sofrem modificações ao longo do tempo. À exceção de possíveis flutuações próximas dos valores médios constantes.

4. Resultados e Discussões

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados encontrados e calculados com base na metodologia apresentada.

4.1- ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As Figuras 13 e 14 mostram as curvas obtidas como resultados das análises termogravimétricas sob as condições de operação já citadas anteriormente, as respectivas curvas de DTA são mostradas no Anexo I deste trabalho. Verificou-se que a mudança na taxa de aquecimento de 5 °C/min para 10 °C/min não alterou significativamente o aspecto das curvas. Ao analisarmos as curvas apresentadas e compararmos os resultados obtidos com referências da literatura, constatamos que há três fenômenos de maior interesse ocorrendo durante o aquecimento da amostra. Primeiramente (0 a 200 °C) observa-se a perda de massa relativa à umidade e à água intercalada nas camadas do mineral (Ribas, 2012; Syed et al, 2011).

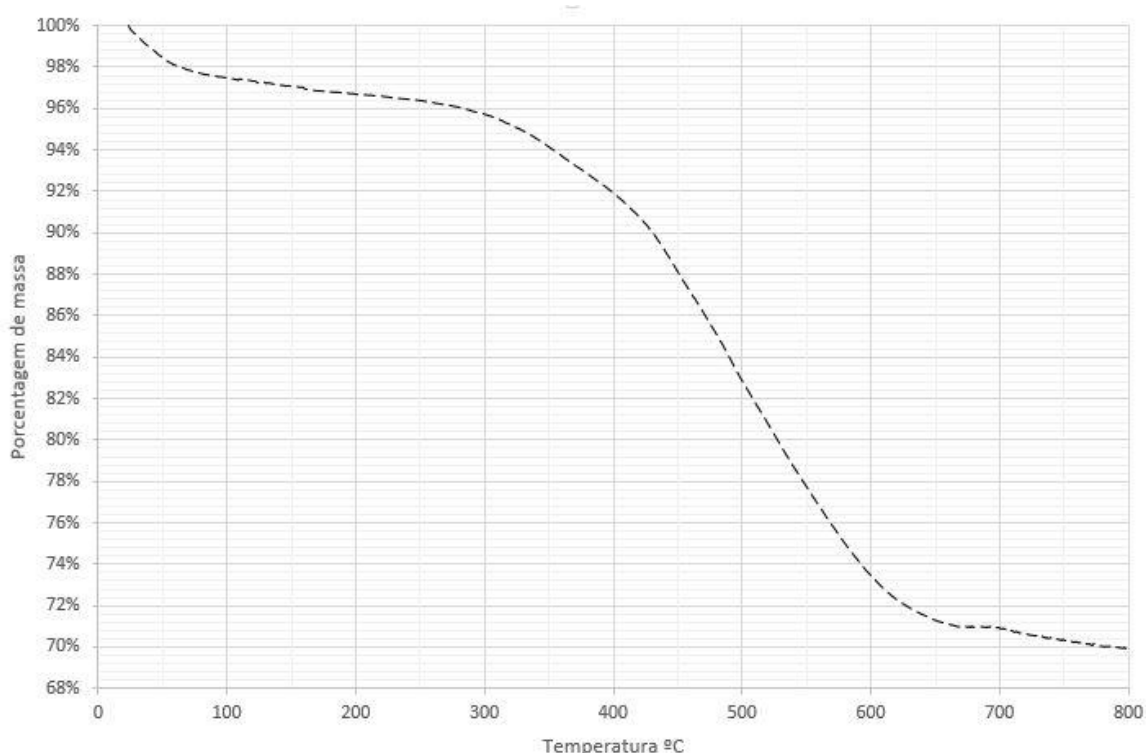


Figura 13 - TGA do xisto com rampa de aquecimento de 5°C/min

Na região seguinte, compreendida entre 400 °C e aproximadamente 550 °C e onde podemos ver a maior queda na curva, é que ocorre a decomposição da matéria orgânica presente no xisto e também há uma parcela referente à decomposição da

pirita (FeS_2) (Tiwari & Deo, 2012a). Esta é a também chamada região de pirólise, e que representa o objetivo principal dos processos deste estudo.

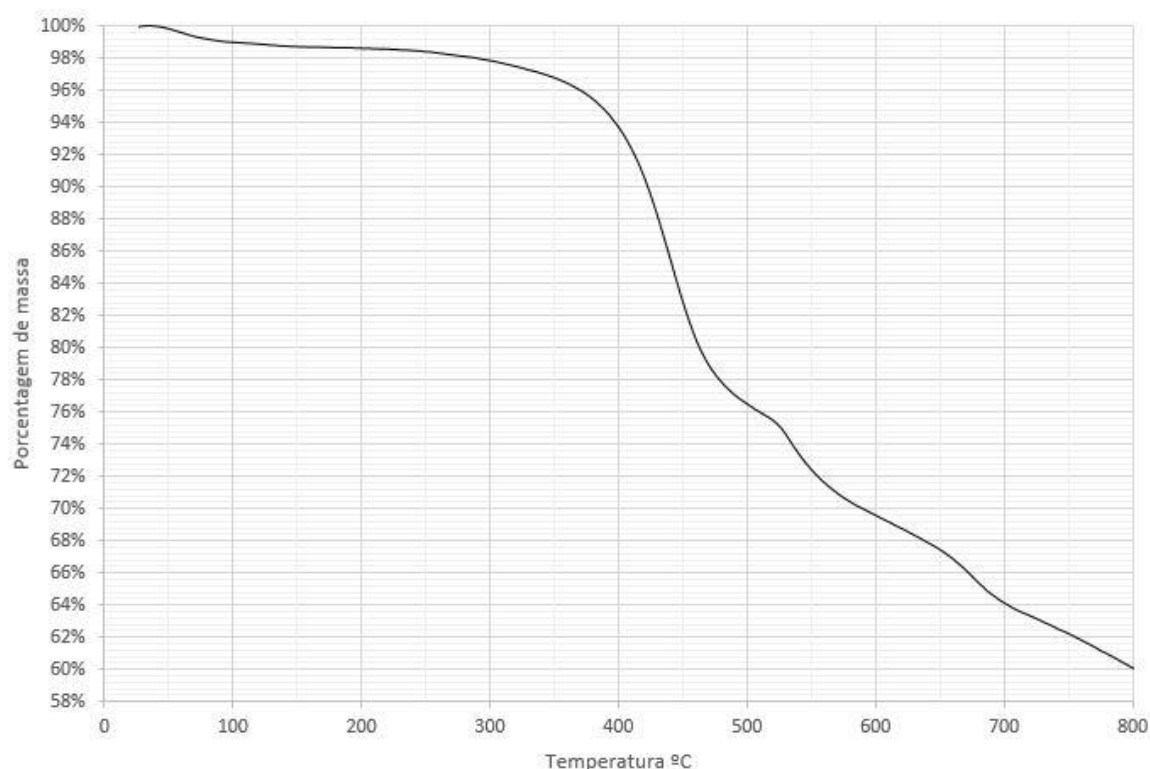


Figura 14 - TGA do xisto com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Em temperaturas mais elevadas continua havendo uma perda de massa, a qual atribui-se a decomposição dos carbonatos (Tiwari & Deo, 2012b). Na Tabela 8 podemos ver as porcentagens de perda de massa em diferentes faixas de temperatura, que corroboram com as interpretações realizadas.

Tabela 8- Perda de massa do xisto

| Faixa de Temperatura (°C) | Perda de massa a $5^\circ/\text{min}$ (%) | Perda de Massa a $10^\circ/\text{min}$ (%) |
|---------------------------|---|--|
| 0-200 | 3,3 | 1,4 |
| 200-400 | 4,8 | 4,9 |
| 400-600 | 18,4 | 24,2 |
| 600-800 | 3,5 | 9,5 |
| Total | 30 | 40 |

4.2 - BALANÇO DE MASSA

As montagens das equações dos balanços gerais dependem do conhecimento das variáveis do processo, das principais reações químicas que ocorrem e dos fenômenos de transferência. Considerando que temos balanços globais, foram consideradas somente as condições de operação.

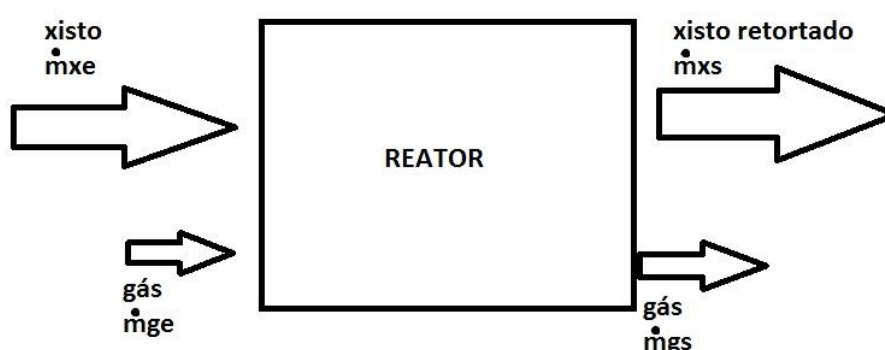


Figura 15- Balanço de massa

Foi necessário extrair algumas informações do ensaio experimental do TGA, ver Figuras 13 e 14. Dentro destes foram extraídos dados da fração de perda mássica e o calor gerado nas reações, também foi interpretado alguns dos principais compostos que participam da reação (antes, durante e após a sua realização). Além disso, devido aos poucos dados importantes encontrados na literatura sobre a reação química foi fundamental assumir alguns termos como consumo e fração de conversão.

4.2.1 - Principais Equações Químicas do Processo Termoquímico

Considerando que a substância sofre decomposição, para este trabalho utilizamos como base a matéria orgânica do xisto que se encontra na forma de querogênio. De acordo com diversas pesquisas, e dito anteriormente neste trabalho, foi extraído um valor médio da composição química do querogênio: $C_{200}H_{300}SN_5O_{11}$ (Melo, 2013).



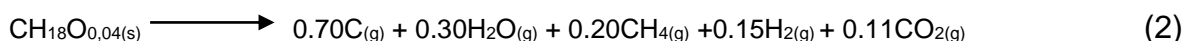
Das Figuras 13 e 14, foi observado que após a etapa da pirólise (até 600°C) persiste remanescentes de carvão. Isto é comprovado com pesquisas encontradas na literatura (Sadiki et al., 2003; Okutan et al. , 1994).

A partir da composição química média da biomassa orgânica foi obtida uma expressão base, para este trabalho como mostra a Tabela 9. Nesta tabela foram considerados apenas os principais elementos químicos presentes no material e tendo como base um átomo de carbono (C).

Tabela 9- Valores médios extraídos da composição elementar do xisto. Adaptado de Melo (2013).

| Valores próximos (% Massa) | | | | | Fórmula Molecular |
|----------------------------|-------------------------|---|-------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| C | H | N | O | OUTROS (S, Inertes) | CH _x O _y |
| 200 (200/12) =16,67g | 300 (300/1) =300g | 5 | 11 (11/16) =0,69g | <2 | CH ₁₈ O _{0,04} |

Para facilitar a obtenção de dados a partir das reações químicas, este trabalho focou na reação principal que é a etapa da pirólise. Isto envolve a faixa de temperatura entre os 300 e 550 °C. Foram consideradas algumas apreciações extraídas das Figuras 13 e 14. Nestas figuras, observou-se uma perda de massa quase constante na faixa de temperatura supracitada. Esta perda de massa se traduz na conversão termoquímica dos gases a partir querogênio. A partir da Equação 1 modelo, considerando como base algumas pesquisas encontradas (Tiwari & Deo, 2012a), assim como da interpretação assumida foi proposta a seguinte reação química com as relações molares médias:



Cabe destacar que os valores médios adotados na reação química, são extraídos da combinação da cinética com a termodinâmica e o mecanismo da reação.

4.2.2 - Equação da conservação da massa independentemente do tipo de reator

$$\text{ENTRADA} + \text{GERAÇÃO} - \text{SAÍDA} - \text{CONSUMO} = \text{ACUMULO} \quad (3)$$

Para este trabalho foi adotado a condição de que não há acúmulo, portanto a Equação 3 se transforma na seguinte:

$$\text{Entrada} + \text{Geração} = \text{Saída} + \text{Consumo} \quad (4)$$

Algumas considerações são feitas para prosseguir com a metodologia:

- Assumir uma base total de 100% de massa
- Assumir uma conversão de 30% do Carbono (com relação ao querogênio alimentado), na etapa da pirólise.
- Assumir um valor de 1kg do querogênio;

4.2.3 - Equações do Balanço de Energia considerando o reator

Entalpia padrão de formação dos compostos da Eq (2):

Tabela 10 - Entalpias de formação

| Composto | Entalpia de Formação (KJ/Mol) |
|---------------------|-------------------------------|
| C(grafite) | 0 |
| CH ₄ (g) | -74,8 |
| H ₂ O(g) | -242 |
| H ₂ | 0 |
| CO ₂ | -393,3 |

É possível determinar o balanço de energia a partir da mesma equação do balanço de massa (ver Eq. 3), mas com algumas considerações:

- Assumir que o Sistema fechado, por tanto CONSUMO =0 E GERAÇÃO=0
- A Equação fica:

Energia final do sistema - Energia Inicial do sistema = Energia líquida transferida

Energia transferida= Q (CALOR) + W (TRABALHO);

$$\Delta U + \Delta E_K + \Delta E_P = Q + W \quad (5)$$

4.3 - EQUAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA SUGERIDAS UTILIZANDO UM REATOR QUÍMICO

Embora neste trabalho não tenha sido considerado o desenho do reator, foi proposto um sistema de equações de transferência como mostram as Eq. 6 e 9 com base em diversos trabalhos e nas reações químicas. Cabe mencionar que no sistema montado foi inserido a variável v (volume do reator) e o tempo de residência (τ).

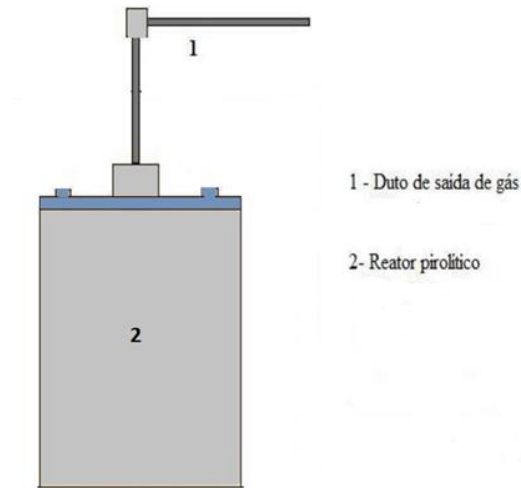


Figura 16 - Reator Químico

A equação de balanço de massa considerando o reator químico:

$$\dot{m}(Y_k - \overline{Y_k}) - \dot{\omega}_k V = 0 \quad (6)$$

Fazendo uma correlação das equações, encontramos que o tempo de residência (τ) com relação com o volume do reator (V) e o fluxo de massa (\dot{m}), pela seguinte equação:

$$\tau = \frac{\rho V}{\dot{m}} \quad (7)$$

Onde: ρ é a densidade, e é estimada a partir do gás ideal, pela equação 8:

$$\rho = \frac{PMM}{RT} \quad (8)$$

Onde: P é a pressão; T é a temperatura; R é a constante universal dos gases.

Balanço de Energia considerando o reator:

$$\dot{m} \sum_{k=1}^K (Y_k h_k - \overline{Y_k} \overline{h_k}) + Q = 0 \quad (9)$$

Onde: V é o volume do reator;

\dot{m} é o fluxo mássico;

Y_k é a fração mássica dos compostos que entram;

\overline{Yk} é a fração de massa que entra;

\bar{h}_k é a entalpia de entrada;

W_k é a massa molecular dos compostos mais representativos que participam da reação química;

$\dot{\omega}$ é a taxa de produção molar pela reação química dos compostos por unidade de volume.

4.4 - VELOCIDADE DA REAÇÃO QUÍMICA

Querogênio \longrightarrow Betume \longrightarrow Produtos

$Q \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} P$

As equações sugeridas por este são apresentadas logo abaixo (Gontarski, 1991).

$$\frac{dQ}{dt} = -k_1 Q \quad (10)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 Q - k_2 B \quad (11)$$

$$\frac{dP}{dt} = k_2 B \quad (12)$$

Sendo que,

Q= Fração de querogênio na parte orgânica

B = Fração de betume na parte orgânica

P = Fração de produto formado

k_1 = constante de velocidade da primeira reação (s^{-1})

k_2 = constante de velocidade da segunda reação (s^{-1})

t = tempo da reação (s).

Através da lei de Arrhenius, podemos encontrar uma relação entre as constantes k_1 e k_2 a temperatura da partícula de xisto (Gontarski, 1991).

$$k_1 = A_1 e^{\left(\frac{-E_1}{RT_x}\right)} \quad (13)$$

$$k_2 = A_2 e^{\left(\frac{-E_2}{RT_x}\right)} \quad (14)$$

Tal que,

E_1 =Energia de ativação da primeira reação (cal/mol)

E_2 = Energia de ativação da segunda reação (cal/mol)

R = Constante dos gases ($1,987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T_x = Temperatura do xisto (K)

A_1 e A_2 = Fator de frequência (s^{-1}).

Para o processo Petrosix, as energias de ativação e os fatores A_1 e A_2 foram calculados (Gontarski,1991), sendo:

$$E_1 = 9500 \text{ cal/mol};$$

$$E_2 = 26500 \text{ cal/mol};$$

$$A_1 = 996,04 \text{ s}^{-1};$$

$$A_2 = 3,64.10^7 \text{ s}^{-1}.$$

Os valores foram extraídos a partir dos experimentos encontrados na literatura e adotados para esta pesquisa. Relembrando a Eq. 2:

$$u = -d [A] / dt \quad (15)$$

Onde:

$[A]$ é a concentração do xisto ($\text{CH}_{18}\text{O}_{0,04}$) (massa/volume:kg/l);

t é tempo.

4.5 - ORDEM DA REAÇÃO

A partir dos da fração de conversão dos gases obtidos do xisto e dos valores estequiométricos encontrados foram simulados a ordem da reação. Neste caso, foi verificado que a equação teve um comportamento de primeira ordem.

4.6 - BALANÇO GLOBAL TEÓRICO DO PROCESSO PETROSIX

O balanço global de energia entre o xisto e o gás, usando como base o reator de pirólise da SIX em São Mateus do Sul – PR foi obtido com um reator que possui altura de 34 metros e um diâmetro de 5 metros. Para efeitos de modelagem, considerou-se que o leito de pirólise possui 3 metros, contemplando a zona de pirólise, a zona de aquecimento e um pouco da zona de secagem (Melo, 2013). A Figura 17 representa o leito de pirólise, as temperaturas de entrada e saída (K) e as vazões (\dot{m}).

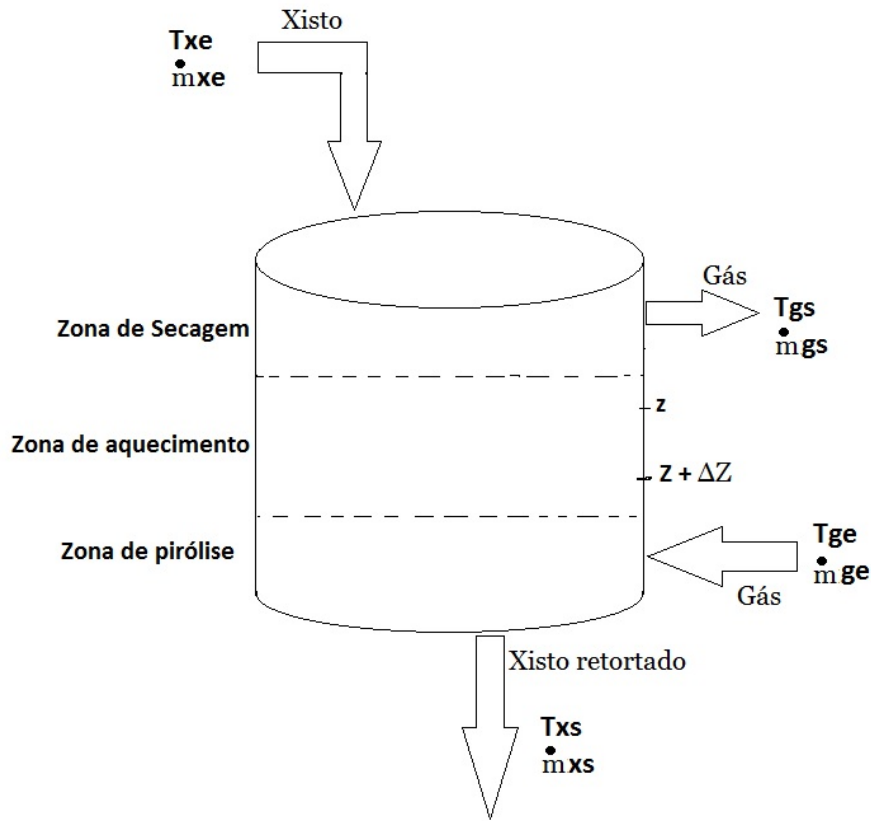


Figura 17 - Desenho do reator de pirólise

A situação física a ser modelada é a seguinte: o xisto entra pela parte superior da retorta à temperatura ambiente ($T_{xe} = 298 \text{ K}$) e vai descendo pela ação da gravidade por um tempo de 60 minutos. Nesse processo sua temperatura aumenta. O fluxo de gás responsável por esse aquecimento entra a uma temperatura elevada ($T_{ge} = 823 \text{ K}$) e vai em sentido ascendente, cedendo calor ao xisto durante esse processo. A vazão mássica do xisto considerada permanece constante entre a entrada e a saída, devido à sua baixa umidade e pequena massa de óleo extraída (aproximadamente 5%), portanto, $\dot{m}_{xe} = \dot{m}_{xs}$. Isto também leva em consideração que a vazão mássica do gás também será constante. Para o equacionamento do balanço, algumas outras considerações foram feitas, sendo desconsiderados os efeitos das variações de energia cinética e potencial e também que o trabalho no sistema foi considerado nulo (Melo, 2013). As equações abaixo mostram esses balanços globais resultantes.

$$Q_x = \dot{m}_x \cdot c_{p,x} \cdot (T_{xs} - T_{xe}) \quad (16)$$

$$Q_g = \dot{m}_g \cdot c_{p,g} \cdot (T_{ge} - T_{gs}) \quad (17)$$

$$Q_x = Q_g \quad (18)$$

4.6.1 Balanço térmico

Condições de operação:

Para a realização do balanço térmico na retorta considera-se que há variação de temperatura tanto no xisto quanto na corrente gasosa quando estes se deslocam ao longo da retorta (em “z”) e, o balanço é realizado ao longo de um comprimento “ Δz ” (Figura 17). No aquecimento da partícula de xisto assume-se que é formado um gradiente de temperatura no seu interior durante a pirólise, e que a partícula tem formato cúbico com seu sistema de coordenadas colocado no centro. Assim os balanços obtidos para as situações apresentadas estão mostrados nas equações 19 e 20.

$$\frac{\partial T_x}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T_x}{\partial z^2} \right) \quad (19)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{h \cdot a \cdot A_t \cdot v}{\dot{m} g \cdot c_{p,g}} \cdot (T_g - T_{sup}) \quad (20)$$

Onde,

T_{sup} é a temperatura média da superfície da partícula de xisto,

$\alpha = \frac{k_x}{\rho_x \cdot c_{p,x}}$ é a difusividade térmica do xisto.

A Equação 19 mostra que a variação de temperatura do xisto no tempo é dependente da difusividade térmica, que depende de características do material, e também considera que o gradiente de temperatura formado se estende em todas as direções da partícula. A Equação 20, a rigor, é válida apenas para a zona de aquecimento do reator. Porém, com as considerações feitas no caso em que a vazão do gás permanece constante no leito de pirólise, podemos usar essa equação para todo o reator (Melo, 2013).

Condições de contorno:

As condições de contorno são mostradas nas equações de 21 a 28 (Melo, 2013).

$$x = 0 \quad \frac{\partial T_x}{\partial x} = 0 \quad (21)$$

$$x = \frac{l}{2} \quad -k_x \frac{\partial T_x}{\partial x} = h \cdot (T_{sup} - T_g) \quad (22)$$

$$y = 0 \quad \frac{\partial T_x}{\partial y} = 0 \quad (23)$$

$$y = \frac{l}{2} \quad -k_x \frac{\partial T_x}{\partial y} = h. (T_{sup} - T_g) \quad (24)$$

$$z = 0 \quad \frac{\partial T_x}{\partial z} = 0 \quad (25)$$

$$z = \frac{l}{2} \quad -k_x \frac{\partial T_x}{\partial z} = h. (T_{sup} - T_g) \quad (26)$$

$$t = 0 \quad T_x = T_{xe} \quad (27)$$

$$t = 0 \quad T_{sup} = T_{sup \text{ inicial}} \text{ e } T_g = T_{gs} \quad (28)$$

As condições de contorno na superfície da partícula (em $l/2$) mostram que nestes locais da partícula o calor transferido por condução é igual ao calor transferido por convecção.

4.6.2 – Balanço geral para o processo Petrosix

A solução analítica do balanço global de energia apresentado na seção 3.8 e Figura 15 foi realizada. As vazões foram obtidas a partir da Tabela 7 e os calores específicos a partir dos dados da Tabela 6. Ao contrário do realizado por Melo (2013), que usou os valores de temperatura obtidos através de simulação, os valores então adotados foram: $T_{xs} = 688 \text{ K}$ e $T_{gs} = 553 \text{ K}$, os quais são comumente encontrados no processo Petrosix. Os valores encontrados estão mostrados nas equações 29 e 30:

$$Q_x = \dot{m}_x \cdot c_{p,x} \cdot (T_{xs} - T_{xe}) = 7816692 \text{ [J} \cdot \text{S}^{-1}] \quad (29)$$

$$Q_g = \dot{m}_g \cdot c_{p,g} \cdot (T_{ge} - T_{gs}) = 7859700 \text{ [J} \cdot \text{S}^{-1}] \quad (30)$$

Os valores encontrados para as taxas de fluxo de calor do xisto e do gás não são idênticos como o previsto pelo balanço global, mas estão em uma mesma ordem de grandeza. Essa diferença pode ser explicada pela forte dependência dessa fórmula em relação às temperaturas, que não estão sempre em um valor fixo. Esse cálculo de transferência de calor é útil para após simulações, determinar se os valores encontrados de temperaturas de saída são condizentes com a teoria.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, teve-se como foco fundamentar os aspectos que envolvem a extração de compostos químicos da rocha conhecida como xisto. A base teórica foi construída partindo do estudo desde as etapas iniciais da obtenção da matéria prima, passando pelo cenário mundial deste recurso energético e com um enfoque especial no processamento térmico em si, no caso a pirólise do xisto e seu balanço energético.

Outras contribuições obtidas a partir da realização deste trabalho foram, conhecer e explorar o querogênio e os processos termoquímicos de conversão, principalmente a pirólise. Foi possível também verificar o comportamento da geração de gases na pirólise a partir da equação química, e propor várias equações empíricas fundamentais para o melhor entendimento dos balanços de transferência.

Para um melhor entendimento das conversões termoquímicas, é fundamental a combinação do equilíbrio termodinâmico e a cinética, podendo assim trabalhar independentemente do tipo de reator utilizado. O trabalho também propôs equações empíricas para os balanços de transferência, para um reator químico, levando em conta seu volume em função do tempo de residência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEN-PR - Agência Estadual de notícias do Paraná - Paraná cobra R\$ 230 milhões de dívidas sobre royalties do xisto - Disponível em: <<http://www.aen.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=72753&tit=Parana-cobra-R-230-milhoes-de-dividas-sobre-royalties-do-xisto>> Acessado em 20/10/2013

Agência Estado - MP pede interdição de fábrica de xisto da Petrobrás no Paraná – Disponível em: <<http://economia.estadao.com.br/noticias/,mp-pede-interdicao-de-fabrica-de-xisto-da-petrobras-no-parana,143056,0.htm>> Acessado em 11/10/2013.

Allred, V. D. Kinetics of oil shale pyrolysis. Chern. Eng. Prog., Littleton, v.62, n.8, p.55-60, aug.1966.

Almeida, André Ricardo Felkl de. Investigação do mecanismo de desvolatilização de partículas de xisto /André Ricardo Felkl de Almeida.- Dissertação de Mestrado - Campinas, SP: [s.n.], 2005.

ANP, Dados mensais de produção de derivados. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=8485>> Acessado em 15/11/2013b

ANP, Nota Técnica nº 345/SSM/2013, Rio de Janeiro, 14 de outubro de 2013.a

Assunção, H.K., Parque Industrial do Xisto: Estratégia de desenvolvimento local para São Mateus do Sul – PR. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

Atanásio, Gilson. Relatório da graduação- Universidade federal de santa Catarina – UFSC. Florianópolis, 2002.

Dyni, John R.. "Geology and resources of some world oil shale deposits. Scientific Investigations Report 2005–5294" .United States Department of the Interior; United States Geological Survey ,2005.

EIA. Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States. Washington, D.C. : U. S. Energy Information Administration (EIA), 2013.

Gontarski, Carlos Alberto Ubirajara;. Simulação e Sensitividade Paramétrica para um Reator de Pirólise de Finos de Xisto em Leito de Arraste. Dissertação de Mestrado, Unicamp. Campinas Brasil, 1991.

Goodfellow, L. & Haberman, C. E. & Atwood, M. T. Joint symposium on oil shale, tar sands, and related material and the division of water, air, and waste chemistry. American chemical society presented before the division of petroleum chemistry, inc. San francisco meeting, april 2–5, 1968. Modified fischer assay – equipment, procedures and product balance determinations. Argonne National Laboratory.

Martinez, L. L. Determinação do calor específico do xisto da Formação Irati e do xisto de New Brunswick, usando o calorímetro de varredura diferencial DSC-50. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

Melo, Liliane Pimenta de. Transferência de calor em um processo de pirólise de partículas de xisto de um reator industrial / Liliane Pimenta de Melo. – Dissertação de Mestrado - Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Okutan, H. et al. Pyrolysis of Seyitiimer oil shale and lignite under different processing conditions. J. Anal. & pi. Pyrolysis 29. Pag. 25- 31, 1994

Pereira, Murilo Alves. *Processos de produção: batelada ou contínuo?* - Revista Biodieselbr, ed. Nº16, Abril/Maio de 2010.

Petrobras magazine, Revista, edição 56, 2009; Disponível em: <<http://www.hotsitespetrobras.com.br/petrobrasmagazine/Edicoes/edicao56/pt/internas/six/>> Acessado em 10/11/2013.

Petrobras, Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/principais-operacoes/>> Acessado em 11/11/2013. As 19h24min.

Ribas, Laís. Influência do processo de pirólise sobre as camadas de folhelho pirobetuminoso de São Mateus do Sul – PR – Dissertação de Mestrado – Universidade federal do Paraná – Curitiba, 2012.

Sadiki, A. et al. Fluidised bed pyrolysis of Moroccan oil shales using the Hamburg pyrolysis process. J. Anal. Appl. Pyrolysis 70. Pag. 427-435 ,2003

Santos, Leandro Carlos dos. Gestão de recursos e reservas para aumento do aproveitamento do folhelho pirobetuminoso e aumento da recuperação de sua matéria orgânica na forma dos derivados de óleo e gás.- Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

Santos, Marilin Mariano dos. Xisto: Um estudo de viabilidade econômica para o Brasil– Teses de Doutorado- São Paulo, 2010.

Skoog, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A.. Princípios de Análise Instrumental. [S.l.]: Bookman, 2002

Syed, S. et al. Kinetics of pyrolysis and combustion of oil shale sample from thermogravimetric data. Fuel 90: 1631–1637 , 2011

Tiwari P., Deo, M., Compositional and kinetic analysis of oil shale pyrolysis using TGA– MS. Fuel 94: 333- 341, 2012a

Tiwari, P. and Deo, M., Detailed kinetic analysis of oil shale pyrolysis TGA data. AIChE J., 58: 505–515, 2012 b

ANEXO I: Curvas de DTA

Seguem abaixo as curvas de DTA obtidas simultaneamente ao TGA, com os mesmos parâmetros de operação:

